

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-172891

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C04B 24/26

(21)Application number : 06-088558

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.04.1994

(72)Inventor : TAKAGI MASATO
SUZUKI TOSHIHIDE

(30)Priority

Priority number : 05 99436

Priority date : 26.04.1993

Priority country : JP

05211595

26.08.1993

05272259

29.10.1993

JP

JP

(54) CEMENT DISPERSANT

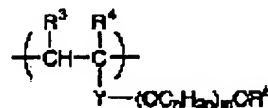
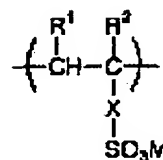
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cement dispersant capable of increasing fluidity, preventing the deterioration of fluidity with the lapse of time and improving workability by using a specific water-soluble vinyl polymer as a component.

CONSTITUTION: The cement dispersant is composed of the water-soluble vinyl polymer having 5/95 to 95/5mol ratio of a structural unit expressed by the formula I to a structural unit expressed by the formula II. In the

formulae, each of R1 and R2 represents H or methyl, M represents alkali metal, alkaline earth metal, ammonium group or organic amine group, X represents bivalent group, each of R3 and R4 represents H or methyl, R5 represents H or 1-3C alkyl, n represents 2-3, m represents 1-100 and Y represents -CH2- or -CO. A cement compound containing the cement dispersant is

high in dispersibility among the cement particles, small in the change in the dispersibility with the lapse of time and free from the generation of setting retardation. Since the problem of slump loss of the cement compound is solved and setting retarding property is not shown by using the cement dispersant a high quality concrete is produced without increasing the working time of cement execution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3124183

[Date of registration] 27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172891

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int. Cl. ⁶

C04B 24/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

B

F

G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平6-88558

(22) 出願日 平成6年(1994)4月26日

(31) 優先権主張番号 特願平5-99436

(32) 優先日 平5(1993)4月26日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-211595

(32) 優先日 平5(1993)8月26日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-272259

(32) 優先日 平5(1993)10月29日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001258
川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 ▲高▼ 木 正 人
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 鈴木 利 英
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤

(57) 【要約】

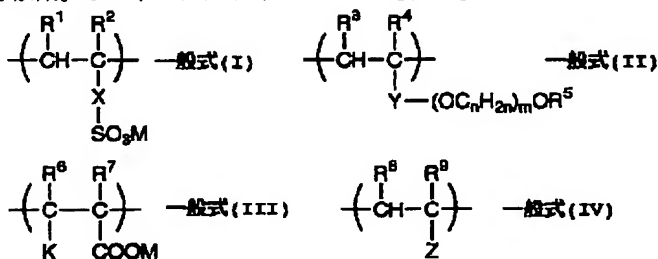
【目的】セメント、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合して、その流動性を高め、かつ流動性の経時的な低下（以下スランプロスという）を防止して、施行性を向上させる添加剤を提供する。

【構成】式(I)および式(II)で表される構成単位の水溶性ビニル重合体よりなるセメント分散剤。また、式(I)、

(II) および(III)で表される構成単位の含有割合が30~89/10~69/1~60重量%である水溶性ビニル重合体よりなるセメント分散剤。さらに、式

(I)、(III) および (IV) で表される構成単位よりなり、式(I)/式(IV)の含有割合が30/70~90/10重量比、式(III)が50重量%以下であるセメント分散剤。

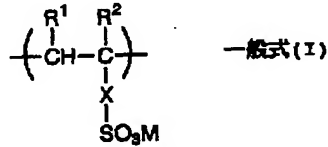
【化1】



【特許請求の範囲】

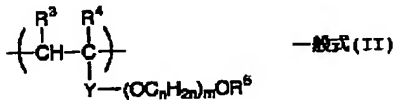
【請求項1】下記一般式(I)で表される構成単位と一般式(II)で表される構成単位とのモル比が5/95~95/5の範囲内にある水溶性ビニル重合体よりなることを特徴とするセメント分散剤。

【化1】



〔但し、 R^1 、 R^2 は水素またはメチル基、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機アミン基を、Xは2価の基を夫々独立に表す。〕

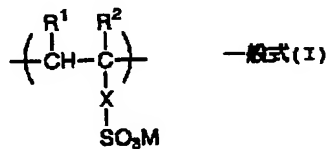
【化2】



〔但し、 R^3 、 R^4 は水素またはメチル基、 R^6 は水素または炭素数1~3のアルキル基を、nは2または3、mは1から100の整数を、Yは $-CH_2-$ または $-CO-$ を夫々独立に表す。〕

【請求項2】下記一般式(I)で表される構成単位および下記一般式(II)で表される構成単位ならびに下記一般式(III)で表される構成単位を含有する水溶性ビニル重合体であり、かつ一般式(I)で表される構成単位/一般式(II)で表される構成単位/一般式(III)で表される構成単位の含有割合が30~89/10~69/1~60重量%であることを特徴とするセメント分散剤。

【化3】



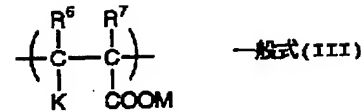
〔但し、 R^1 、 R^2 は水素またはメチル基を表し、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機アミン基を表し、Xは2価の基を表す。〕

【化4】



〔但し、 R^3 、 R^4 は水素またはメチル基、 R^6 は水素または炭素数1~3のアルキル基を、nは2または3を、mは1~100の整数を、Yは $-CH_2-$ または $-CO-$ を、夫々独立に表す。〕

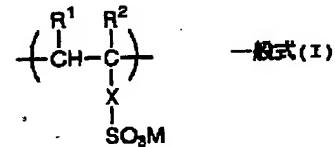
【化5】



〔但し、 R^6 は水素またはメチル基、 R^7 は水素、メチル基または $-CH_2COOM$ を、Kは水素または $-COOM$ を夫々独立に表し、Mは前記と同じであり、また R^7 が $-CH_2COOM$ のときにはKは水素である。〕

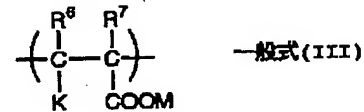
【請求項3】下記一般式(I)で表される構成単位および下記一般式(III)で表される構成単位ならびに下記一般式(IV)で表される構成単位を含有する水溶性ビニル重合体であって式(I)で表される構成単位/式(IV)で表される構成単位が30/70~90/10重量比であり、式(III)で表される構成単位が50重量%以下であることを特徴とするセメント分散剤。

【化6】



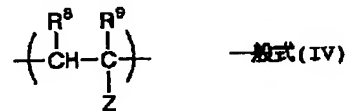
〔但し、 R^1 、 R^2 は水素またはメチル基、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機アミンの塩を表し、Xは2価の基を夫々独立に表す。〕

【化7】



〔但し、 R^6 は水素又はメチル基、 R^7 は水素、メチル基または $-CH_2COOM$ 、Kは水素または $-COOM$ を夫々独立に表し、Mは前記と同じであり、また R^7 が $-CH_2COOM$ のときにはKは水素である。〕

【化8】



〔但し、 R^8 および R^9 は水素またはメチル基を夫々独立に表し、Zは、

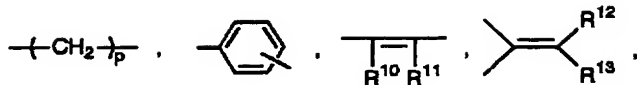
【化9】



〔式中Aは炭素数2~3のアルキレン基、l、m、nは1~100の数、かつm+nは2~100の数を表す。〕

【請求項4】一般式(I)におけるXが

【化10】

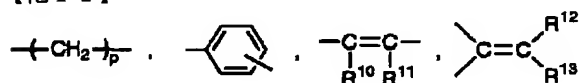


—COOX¹— 又は —CONHX²— で

〔但しR¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素またはメチル基を夫々独立に表し、Pは0または1を、X¹ およびX² は炭素数1～5のアルキレン基を表す。〕である、請求項1または3に記載のセメント分散剤。

【請求項5】一般式(I)におけるXが

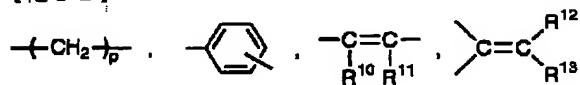
【化11】



—COOX¹— 又は —CONHX²— 〔但し、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素またはメチル基を、Pは0または1を、X¹ およびX² は炭素数1～5のアルキレン基を夫々独立に表す。〕であり、かつ一般式(II)におけるYが—CO—であり、R⁵ が炭素数1～3のアルキル基である、請求項2記載のセメント分散剤。

【請求項6】一般式(I)におけるXが

【化12】



—COOX¹— 又は —CONHX²— 〔但し、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素またはメチル基を、Pは0または1を、X¹ およびX² は炭素数1～5のアルキレン基を夫々独立に表す。〕であり、

一般式(II)におけるYが—CH₂— 又は —CO—で、R⁵ が水素であり、かつ一般式(I)で表される構成単位／一般式(II)で表される構成単位／一般式(III)で表される構成単位の含有割合が40～89／10～59／1～50重量%である請求項2記載のセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスランプロス防止性能を有するセメント分散剤に関する。さらに詳しくはセメント、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合して、その流動性を高め、かつ流動性の経時的な低下(以下スランプロスという)を防止して、施工性を向上させる添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セメント配合物であるセメントペースト、モルタルあるいはコンクリートの作業性向上のためには、セメント配合物の初期の流動性が高いこと、流動性の経時変化が小さいことが必要である。

【0003】セメント配合物であるセメントペースト、モルタルあるいはコンクリートは、セメントの水和反応

などにより、配合後の時間の経過とともに流動性が低下し、作業性、施工性の低下をきたす。この現象は一般的にスランプロスと呼ばれている。セメント配合物のスランプロスは、生コンクリートの場合、運搬時間の制限、打設現場での待機時間、ポンプ圧送の一時中断等による品質劣化、施工不良等の問題を生じさせる。また、コンクリート二次製品の場合にも、コンクリートのスランプロスのために、成形時間の制限や遠心締め固め不良が起こる。従って、セメント配合物におけるスランプロスは解決しなければならない重要な課題であった。

【0004】そこでこれらの問題を解決するためにセメント配合物のスランプロス防止型セメント分散剤が提案されている。例えば、オレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体(特開昭60-16851号)のような水に不溶性の構造部分を含むセメント分散剤がある。しかし、これらは微粒子を含む液体からなる分散剤であり、品質の不均一性、および経時安定性に問題があった。

【0005】また、芳香族アミノスルホン酸とホルマリンの縮合物が報告されているが(特開平1-113419号)、スランプロス防止性能はまだ不十分であった。さらに多数のポリカルボン酸の塩が報告されているが(例えば特公昭63-10107号)、これらはスランプロス防止性能を発揮するものは凝結時間も非常に長くなるという問題を有していた。

【0006】さらにポリオキシアルキレン不飽和エステルあるいはエーテルと不飽和カルボン酸との共重合体が多く出願されているが(例えば特開平4-175253号、特公平2-7898号、特公平2-7901号)、これらも大きな凝結遅延性を有するという問題があった。

【0007】また、特開昭62-216950号には、側鎖としてそれぞれ、スルホン酸の塩をもつビニル重合体5～40重量%と、カルボン酸の塩をもつビニル重合体90～30重量%と、グリコール類をもつビニル重合体5～30重量%からなる3種類の特定の構成単位を有するセメント用分散剤が開示されており、さらにまた、特開平1-226757号には、側鎖としてそれぞれスルホン酸をもつビニル重合体3～25重量%と、カルボン酸の塩をもつビニル重合体10～50重量%と、グリコール類を持つビニル重合体40～80重量%からなる3種類の特定の構成単位を有するセメント分散剤が開示されており、かつ明細書に「各単量体の反応比率が上記の範囲から外れると、得られる水溶性ビニル共重合体をセメント用分散剤として使用した場合に、分散流動性が

不足したり、スランプロスが大きくなったり、空気量が過大になったりして初期の効果が期待されない」と記載されている。しかしこれらの分散剤もまたは凝結遅延性を有するという問題があった。

【0008】以上のように従来公知の均一な液状のスランプロス防止型セメント分散剤は、スランプロス防止性能が低いか、スランプロス防止性能の高いものは凝結遅延性が大きいという問題があり、実用上不十分なものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術における上記欠点を改善し、セメント組成物に配合して、その流動性を高めかつスランプロスを防止することができると同時に凝結遅延を起こさない均一な液状の薬剤の提供を目的とする。

【0010】

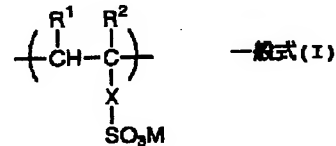
【課題を解決するための手段】本発明者らはセメント配合物におけるスランプロス防止と凝結遅延の防止について鋭意検討した結果、ポリオキシアルキレン鎖をもつビニル化合物とスルホン酸基を持つビニル化合物との共重合体が極めて有効であることを見い出して本発明を完成させたものである。また、側鎖としてそれぞれスルホン酸をもつビニル化合物、カルボン酸の塩をもつビニル化合物および、グリコール類を持つビニル化合物からなる3種類の特定の構成単位を有する共重合体であって、カルボン酸の塩をもつビニル化合物の割合を少なくし、かつスルホン酸をもつビニル化合物の割合を増加させると、おどろくべきことにスランプロス防止性能が高く凝結遅延性が小さくなることを見いだした。また、セメント分散剤としての他の性能は特開昭62-216950号や特開平1-226757号では悪化するとされているにもかかわらず、むしろ逆に性能が向上するという意外な結果を得た。そして、さらに検討を行なうことによってセメント分散剤として極めて有効な組成を見いだし本発明を完成させたものである。

【0011】すなわち、本発明の第1の発明は、下記一般式(I)で表される構成単位と一般式(II)で表される構成単位とのモル比が5/95~95/5の範囲内にある水溶性ビニル重合体よりなることを特徴とする、スランプロスを防止しかつ凝結遅延を起こさないセメント分散剤を提供するものである。

【0012】すなわち、本発明の第2の発明は、下記一般式(I)で表される構成単位および下記一般式(II)で表される構成単位ならびに下記一般式(III)で表される構成単位を含有する水溶性ビニル重合体であり、かつ式(I)で表される構成単位/式(II)で表される構成単位/式(III)で表される構成単位の含有割合が30~89/10~69/1~60重量%である、スランプロスを防止しかつ凝結遅延を起こさないセメント分散剤である。

【0013】また、本発明の第3の発明は、下記一般式(I)で表される構成単位および下記一般式(III)で表される構成単位ならびに下記一般式(IV)で表される構成単位を含有する水溶性ビニル重合体であって式(I)で表される構成単位/式(IV)で表される構成単位が30/70~90/10重量比であり、式(III)で表される構成単位が50重量%以下であることを特徴とするセメント分散剤である。ここで、

【化13】



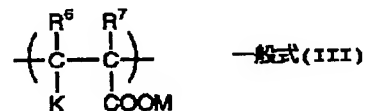
〔但し、 R^1 、 R^2 は水素またはメチル基、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または低級アルキルアミン、エタノールアミン等の有機アミンの塩を表し、Xは2価の基を表す。〕であり、

【化14】



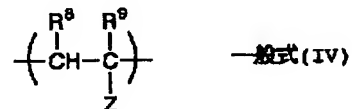
〔但し、 R^3 、 R^4 は水素またはメチル基、 R^6 は水素または炭素数1~3のアルキル基を、nは2または3、mは1から100の整数を、Yは $-CH_2-$ または $-CO-$ を夫々独立に表す。〕であり、

【化15】



〔但し、 R^5 は水素またはメチル基、 R^7 は水素、メチル基または $-CH_2-$ 、 $COOM$ を、Kは水素または $-COOM$ を夫々独立に表し、Mは前記と同じであり、また R^7 が $-CH_2-$ 、 $COOM$ のときにはKは水素である。〕であり、

【化16】



〔但し、 R^8 および R^9 は水素またはメチル基を夫々独立に表し、Zは、

【化17】



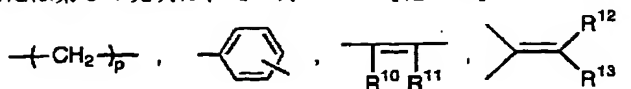
〔式中Aは炭素数2~3のアルキレン基、l、m、nは1~100の数、かつm+nは2~100の数を表

す。]である。

【0014】本発明の第1または第3の発明は、その好

ましい態様として一般式 (I) における X が、

【化18】

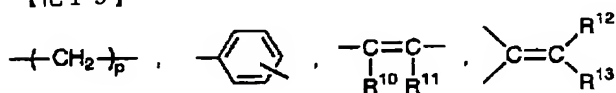


---COOX¹--- 又は ---CONHX²--- で

[但し R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素又はメチル基を、
Pは0又は1を、X¹ および X² は炭素数1~5のアル 10
キレン基を表す。]であるセメント分散剤を含む。

【0015】本発明の第2の発明は、その好ましい態様
として、一般式 (I) における X が

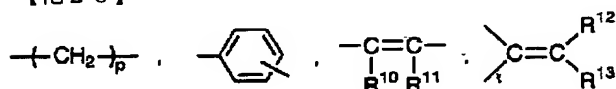
【化19】



---COOX¹--- 又は ---CONHX²--- [但し、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素またはメチル基を、Pは0または 20
1を、X¹ および X² は炭素数1~5のアルキレン基を
表す]であり、かつ一般式 (II) における Y が ---CO---
であり、R⁵ が炭素数1~3のアルキル基であるセメン
ト分散剤 (第2の発明の態様1という) を含む。

【0016】本発明の第2の発明は、また他の好ましい
態様として、一般式 (I) における X が

【化20】



---COOX¹--- 又は ---CONHX²--- [但し、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、1、X¹ および X² は前記と同じ] で 30
あり、一般式 (II) における Y が ---CH₂--- 又は ---CO---
で R⁵ が水素であり、かつ一般式 (I) で表される構
成単位/一般式 (III) で表される構成単位/一般式 (I
I) で表される構成単位の含有割合が40~89/10
~59/1~50重量%であるセメント分散剤 (第2の
発明の態様2という) を含む。

【0017】以下本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】本発明に用いるビニル重合体において、式
(I) で表される構成単位を形成するモノマーの例示と 40
しては、ビニルスルホネート、アリルスルホネート、メ
タリルスルホネートなどのアルケニルスルホネート類、
ブタジエンスルホン酸、イソプレンスルホン酸などの共
役ジエンスルホン化物、スチレンスルホン酸、α-メチ
ルスチレンスルホン酸などのスチレンスルホン酸類、2
-アクリロキシエチルスルホネート、2-メタクリロキ
シエチルスルホネート、3-アクリロキシプロピルスル
ホネート、3-メタクリロキシプロピルスルホネートな
どのアクリロキシスルホネート類、メタクリロキシスル
ホネート類、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリ 50

ルアミドエタンスルホン酸、アクリルアミドプロパンス
ルホン酸、メタクリルアミドエタンスルホン酸、メタク
リルアミドプロパンスルホン酸などのアクリルアミドス
ルホネート類、メタクリルアミドスルホネート類、およ
びこれらの塩類がある。塩類には、アルカリ金属塩、ア
ルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など
があり、アルカリ金属塩が好ましい。

【0019】式 (II) で表される構成単位を形成するモノ
マーの例示としては、メトキシポリエチレングリコー
ル、エトキシポリエチレングリコール、プロポキシポリ
エチレングリコール、メトキシポリエチレンポリブレン
グリコール、エトキシポリエチレンポリブレング
リコール等の末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコー
ルとアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和モノカ
ルボン酸とのエステル化物であって、ポリアルキレング
リコールの付加モル数が1~100、好ましくは5~5
0であるものが用いられる。

【0020】またアクリル酸、メタクリル酸などの不飽
和モノカルボン酸類と H (OC₂H₅)₂・OH で示され
るグリコール類とモノエステル化物や、不飽和モノカル
ボン酸に酸化エチレンや酸化プロピレンを付加させて作
ったモノエステル化物、ポリアルキレングリコールモノ
アリルエーテルなどが用いられる。すなわち、本発明に
用いるビニル重合体において、式 (II) で表される構成
単位を形成するモノマーの例示としては、エチレングリ
コール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコー
ルにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの
アルキレンオキサイドを単独あるいは混合して重合させ
たポリアルキレングリコールのモノアクリレート、モノ
メタクリレート、モノアリルエーテル、モノメタクリ
ルエーテル等がある。

【0021】式 (III) で表される構成単位を形成するモノ
マーの例示としては、アクリル酸、メタクリル酸、ク
ロトン酸などの不飽和モノカルボン酸類、マレイン酸、
フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸など
の不飽和ジカルボン酸、およびこれらの塩が挙げられ
る。なお、塩類は前記と同様である。

【0022】また、式 (IV) で表される構成単位を形成
するモノマーの例示としては、アクリルアミド、メタク
リルアミドなどの不飽和モノカルボン酸アミドに酸化エ
チレンや酸化プロピレンを付加させて作ったアミド化合
物があげられ、これらの1種または2種以上を用いるこ

とができる。ここでアルキレンオキシドの付加モル数は1~100、好ましくは5~20個が適当であり、それ以上付加させた単量体を用いると収率が低下して好ましくない。

【0023】本発明の第1の発明の重合体は式(I)および(II)で示される各構成単位を含有することを必須とし、また各構成単位の含有割合は、式(I)の構成単位/式(II)の構成単位が95/5~5/95モル比の範囲にあることが必要である。この比が95/5を超えても、5/95未満でもセメントの分散が悪くなる。さらに好ましくはこの比が95/5~30/70、より好ましくは95/5~70/30の範囲にあることがセメントの分散性を高め、かつスランプロスを小さくするのに適当である。

【0024】本発明の第2の発明の重合体は式(I)、(II)および(III)で示される各構成単位を含有することを必須とし、また各構成単位の含有割合は、式(I)の構成単位/式(II)の構成単位/式(III)の構成単位が30~89/10~69/1~60重量%の範囲にあることが必要である。特に第2の発明の態様2のセメント分散剤においては、各構成単位の含有割合は式(I)の構成単位/式(II)の構成単位/式(III)の構成単位が40~89/10~59/1~50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは40~80/20~55/1~40である。この範囲より式(I)の構成単位が減少し、式(III)の構成単位が増加すると、凝結遅延性が著しくなり、セメント分散剤として好ましくない。また、式(II)の構成単位の割合がこの範囲から外れるとセメントの分散性あるいはスランプロスの防止性が悪化する。

【0025】本発明の第3の発明の重合体は式(I)、(III)および(IV)で示される各構成単位を含有し、各構成単位の含有割合は、式(I)で表される構成単位/式(IV)で表される構成単位が30/70~90/10、好ましくは30/70~80/20重量比であり、式(II)で表される構成単位が50重量%以下であることが必要である。この範囲から外れると凝結遅延性が著しくなったり、セメントの分散性あるいはスランプロスの防止性が悪化する。

【0026】本発明の重合体には上記の必須成分の他に、本発明の性能を阻害しない範囲で他の不飽和単量体を共重合させることができる。このような単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート類、スチレン、インデンなどのビニル芳香族化合物、イソブチレン、イソプレンなどのオレフィン類、アクリルアミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸等がある。さらに、共重合可能な単量体の例としては、無水マレイン酸、無水

イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物やアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸類とH(OC_nH_{2n})。OHで示されるグリコールとのモノエステル化物や、不飽和モノカルボン酸に酸化エチレンや酸化プロピレンを付加させて作ったモノエステル化物、ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル等がある。

【0027】本発明の重合体の分子量は重量平均分子量が1,000~100,000(GPC法、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)にすることが好ましく、これより高すぎるとセメント配合物とした時に分散性が不足ぎみになり、これより小さすぎると分散性が不足するとともにスランプロスが大きくなる傾向を示す。

【0028】本発明の重合体の製造方法は、本発明で特に限定するものではなく、従来公知の方法がいずれも適用できる。例えば、反応の形成としてはラジカル重合が一般的であり、水またはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール中で行うことが好ましい。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの過氧化物、あるいはアゾビスイソブチロニトリルで代表されるアゾ化合物、さらには過硫酸塩などが使用できる。

【0029】本発明のセメント分散剤は、セメントと水よりなるセメントペースト、セメント・砂および水よりなるモルタル、セメント・砂・小石および水よりなるコンクリートなどのセメント配合物等に加えることができる。本発明の分散剤は、必要に応じて他の成分と併用することができる。かかる他の成分としてはナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、リグニンスルホン酸、メラミンスルホン酸などの他の分散剤、空気連行剤、消泡剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、膨張剤、収縮低減剤、防腐剤などがある。

【0030】本発明のセメント分散剤は、セメントに対し、固形分換算で0.01~2重量%、好ましくは0.05~1重量%の割合で使用される。使用量が少なすぎるとセメント配合物の分散流動性が低下するとともに、スランプロスが大きくなる。また、使用量が多すぎると材料分離を起こしたり、硬化不良を起こしたりする。

【0031】以下、本発明の効果を具体的にするために実施例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部は特に記載しないかぎり重量部を示す。

【0032】

【実施例】

<合成例1> p-スチレンスルホン酸ナトリウム50部(重量部、以下同じ)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシド付加モル数n=9)50部を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、および攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、さらに水200部を加えて均一に溶解し、雰囲気窒素置換しながら85℃まで加熱した。ここへ、過硫酸アンモ

ニウム3.5部を水10部に溶解した溶液を滴下して重合を開始させ、さらに、反応温度を90℃に保ち4時間で反応を完結させた。このようにして、重量平均分子量60,000の共重合体1を得た。同様に、第1表記載の共重合体2~8および比較用共重合体9を得た。

【0033】<合成例2>p-スチレンスルホン酸ナトリウム7.5部(重量部、以下同じ)、アクリル酸ナトリウム5部およびメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキサイド付加モル数 $n=8$)30部を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、および10 攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、さらに水200部を加えて均一に溶解し、雰囲気窒素置換しながら85℃まで加熱した。ここへ、過硫酸アンモニウム3.5部を水10部に溶解した溶液を滴下し重合を開始する。さらに、反応温度を90℃に保ち4時間反応を完結させた。このようにして、重量平均分子量48,000の共重合体(共重合体10)を得た。同様に、第2表記載の各共重合体11~19を得た。

【0034】<合成例3>p-スチレンスルホン酸ナトリウム7.5部(重量部、以下同じ)、メタクリル酸ナトリウム5部およびポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキサイド付加モル数 $n=8$)20部を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、および攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、さらに水200部を加えて均一に溶解し、雰囲気窒素置換しながら85℃まで加熱した。ここへ、過硫酸アンモニウム3.5部を水10部に溶解した溶液を滴下し重合を開始する。さらに、反応温度を90℃に保ち4時間反応を完結させた。このようにして、重量平均分子量52,000の共重合体(共重合体20)を得た。同様に、第3表記載の30 各共重合体21~27を得た。

【0035】<合成例4>p-スチレンスルホン酸ナト

リウム7.5部(重量部、以下同じ)、アクリルアミド1分子当たり酸化エチレンの平均付加モル数が10モルとなるように反応して得た付加物(以下、アクリルアミドE010モル付加物という)20部、およびメタクリル酸ナトリウム5部を温度計、滴下、窒素ガス導入管、および攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、さらに水200部を加えて均一に溶解し、雰囲気窒素置換しながら85℃まで加熱した。ここへ、過硫酸アンモニウム3.5部を水10部に溶解した溶液を滴下し重合を開始する。さらに、反応を温度を90℃に保ち4時間経過後反応を完結させた。このようにして、重量平均分子量60,000の共重合体(共重合体28)を得た。表4に同様に合成した共重合体29~34を挙げる。

【0036】<コンクリート試験>それぞれの表1~4に記載した共重合体を使用し、表5に示す配合条件で配合し、配合物について下記の条件でコンクリート試験を行いスランブと空気量、これらの経時変化、凝結時間、および圧縮強度を測定した。スランブ値、空気量及び圧縮強度および凝結時間の測定や圧縮強度供試体の採取方法はJISA6204に準拠して行った。試験結果を表6~8に示す。

【0037】表5に示すコンクリートの調製は50Lの強制練りミキサーを用い、セメント、細骨材、粗骨材、本発明の分散剤を溶解させた水を2分間混合した後、練り返し用のバットに払い出し練り返しを行った。さらに、60分後のスランブ値、空気量の測定は、静置したコンクリートを練り返した後行った。練り上がり直後の空気量は、空気調整剤、市販の空気連行剤およびあるいは消泡剤を必要に応じて使用して4.5±0.5容量%に調整した。

【0038】

【表1】

表 1 共重合体の組成 (構成単位のモル比)

	式 (I)					式 (II)				その他	重量平均
	A	B	C	D	E	a	b	c	d	e	分子量
共重合体 1	80					20					60,000
共重合体 2	90						10				50,000
共重合体 3	70							30			30,000
共重合体 4		70							30		8,000
共重合体 5			80	5		15					10,000
共重合体 6			70						30		8,000
共重合体 7			85	8			7				10,000
共重合体 8					70	30					30,000
共重合体 9				15		15				70	15,000

A: p-スチレンスルホン酸ナトリウム
 B: 2-メタクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム塩
 C: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム
 D: メタリルスルホン酸ナトリウム
 E: イソブレンスルホン酸ナトリウム
 a: メトキシポリオキシエチレン (9 モル) メタクリレート
 b: メトキシポリオキシエチレン (23 モル) メタクリレート
 c: ポリオキシエチレン (8 モル) アクリレート
 d: ポリオキシエチレン (8 モル) アリルエーテル
 e: アクリル酸ナトリウム

【0039】

【表 2】

表 2

	構 成 単 位 の 重 量 %										重量平均 分子量
	式 (I)					式 (III)		式 (II)			
	A	B	C	D	E	X	Y	a	b	c	
共重合体10	7 5					5			2 0		48,000
共重合体11	5 0						3 0			2 0	60,000
共重合体12		5 0					3 0		2 0		56,000
共重合体13			3 0				5	4 5			48,000
共重合体14				7 5			5		2 0		52,000
共重合体15	3 0					3 0			4 0		45,000
共重合体16	3 0						4 0			3 0	38,000
共重合体17	1 0						7 0	2 0			25,000
共重合体18	1 0						3 0		6 0		7,500
共重合体19					3 0		4 0			3 0	2,000

A: p-スチレンスルホン酸ナトリウム
 B: メタクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム塩
 C: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム
 D: イソブレンスルホン酸ナトリウム
 E: メタリルスルホン酸ナトリウム
 X: アクリル酸ナトリウム
 Y: メタクリル酸ナトリウム
 a: メトキシポリオキシエチレン (4 モル) アクリレート
 b: メトキシポリオキシエチレン (8 モル) メタクリレート
 c: メトキシポリオキシエチレン (23 モル) メタクリレート

【0040】

【表 3】

表 3

	構 成 単 位 の 重 量 %										重量平均 分子量
	式 (I)					式 (III)		式 (II)			
	A	B	C	D	E	X	Y	a	b	c	
共重合体20	7 5						5	2 0			52.000
共重合体21	5 0					3 0		2 0			60.000
共重合体22		5 0					3 0			2 0	56.000
共重合体23			4 0				5		5 5		32.000
共重合体24				7 5		5		2 0			58.000
共重合体25	4 0						3 5	2 5			45.000
共重合体26	1 0						5 0			4 0	45.000
共重合体27					1 5	7 5		1 0			5.300

A: p-スチレンスルホン酸ナトリウム
 B: メタクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム塩
 C: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム
 D: イソブレンスルホン酸ナトリウム
 E: メタリルスルホン酸ナトリウム
 X: アクリル酸ナトリウム
 Y: メタクリル酸ナトリウム
 a: ポリオキシエチレン (8モル) メタクリレート
 b: ポリオキシエチレン (4モル) アクリレート
 c: ポリオキシエチレン (8モル) アリルエーテル

【0041】

【表4】

表 4

(単位重量部)

	式 (I)				式 (III)		式 (IV)		重量平均 分子量
	A	B	C	D	X	Y	a	b	
共重合体28	75					5	20		60.000
共重合体29	50				30		20		48.000
共重合体30		50				30			52.000
共重合体31			40			5		55	55.000
共重合体32				75		5		20	56.000
共重合体33	75						25		60.000
共重合体34	10					60	30		48.000

A: p-スチレンスルホン酸ナトリウム
 B: メタクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム塩
 C: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム
 D: イソブレンスルホン酸ナトリウム
 X: アクリル酸ナトリウム
 Y: メタクリル酸ナトリウム
 a: アクリルアミドEO10モル付加物
 b: アクリルアミドEO15モル付加物

【0042】

表 5 配合条件

水/セメント比 (重量%)	細骨材率 (重量%)	単位量 (kg/m ³)			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
51.9	47	166	320	833	999

セメント：普通ポルトランドセメント（三菱マテリアル 10 = 1.78）

（株）製

細骨材：混合砂（荒目砂/細目砂=8/2（重量比）

比重：2.56、FM=2.83）

荒目砂：茨城県那珂川産（比重：2.54、FM=3.

10）

細目砂：千葉県市原市万田野産（比重：2.62、FM

粗骨材：栃木県阿蘇郡谷川町産（砕石2005、比重：2.72）

単位量：コンクリート1m³を製造する時の各材料の重量

【0043】

【表5】

表 6 コンクリート試験結果

	混和剤	添加量 (%)	練り上がり直後		60分後		圧縮強度 28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) 始発/終結
			スランプ (cm)	空気量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)		
実施例1	共重合体1	0.3	18.1	4.4	17.8	4.5	388	5:40/7:25
実施例2	共重合体2	0.3	18.5	4.3	18.0	4.6	382	5:45/7:20
実施例3	共重合体3	0.3	18.3	4.4	18.0	4.6	379	5:38/7:28
実施例4	共重合体4	0.3	18.3	4.5	17.9	4.5	385	5:40/7:30
実施例5	共重合体5	0.3	18.0	4.2	17.8	4.4	388	5:38/7:25
実施例6	共重合体6	0.3	18.8	4.0	18.2	4.3	380	5:48/7:35
実施例7	共重合体7	0.3	18.2	4.4	17.9	4.6	377	5:45/7:20
実施例8	共重合体8	0.3	18.3	4.4	18.0	4.2	382	5:35/7:25
比較例1	NSF *2	0.4	18.2	4.3	6.0	3.2	380	5:32/7:16
比較例2	SMA *3	0.4	18.5	4.5	15.5	2.9	378	7:25/9:50
比較例3	共重合体9	0.35	18.6	4.2	17.4	3.8	381	7:30/9:43

*1 セメントに対する固形分の重量%

*2 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩

*3 スチレン/無水マレイン酸共重合体の加水分解物（ナトリウム塩）（平均分子量5000）

【0044】

【表6】

表 7 (その1)

	分散剤	添加量 (%)	練り上がり直後		60分後		圧縮強度 28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) 始発/集結
			スランプ (cm)	空気量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)		
実施例9	共重合体10	0.3	18.2	4.2	17.9	4.4	385	5:34/7:30
実施例10	共重合体11	0.3	18.8	4.1	18.6	4.4	390	5:43/7:48
実施例11	共重合体12	0.3	18.4	4.3	18.0	4.3	388	5:44/7:50
実施例12	共重合体13	0.3	18.4	4.4	17.9	4.2	380	5:30/7:15
実施例13	共重合体14	0.3	18.8	4.2	18.2	4.1	392	5:30/7:30
実施例14	共重合体15	0.3	18.8	4.4	18.4	4.6	385	5:53/8:00
実施例15	共重合体16	0.3	18.8	4.3	18.5	4.2	388	5:55/8:05
比較例4	共重合体17	0.3	18.2	4.1	17.8	4.3	383	7:35/9:50
比較例5	共重合体18	0.3	18.3	4.3	17.9	4.4	379	7:27/9:35
比較例6	共重合体19	0.35	18.2	4.5	16.6	4.3	384	7:32/9:45

*3 セメントに対する固形分の重量%

【0045】

【表7】

表 7 (その2)

	分散剤	添加量 (%)	練り上がり直後		60分後		圧縮強度 28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) 始発/集結
			スランプ (cm)	空気量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)		
実施例16	共重合体20	0.3	18.6	4.2	18.0	4.0	385	5:35/7:23
実施例17	共重合体21	0.3	18.2	4.3	17.8	4.4	381	5:44/7:45
実施例18	共重合体22	0.3	18.8	4.4	18.2	4.3	386	5:38/7:28
実施例19	共重合体23	0.3	18.5	4.2	18.3	4.4	379	5:32/7:18
実施例20	共重合体24	0.3	18.2	4.5	17.9	4.2	383	5:38/7:29
実施例21	共重合体25	0.3	18.1	4.2	17.8	4.4	384	5:55/8:00
比較例7	共重合体26	0.3	18.2	4.3	17.5	4.1	383	7:10/9:20
比較例8	共重合体27	0.35	18.2	4.2	16.9	4.3	382	7:52/9:55

*3 セメントに対する固形分の重量%

【0046】

【表8】

表 8 コンクリート試験結果^{*1}

	混 和 剤	** 添 加 量 (重量%)	練り上がり直後		60分後		圧縮強度 28日 (kg/cm ²)	凝 結 時 間 (時:分) 始発/終結
			スランブ (cm)	空 気 量 (体積%)	スランブ (cm)	空 気 量 (体積%)		
実施例22	共重合体28	0.3	18.3	4.4	17.9	4.3	388	5:20/7:15
実施例23	共重合体29	0.3	18.6	4.5	18.2	4.4	388	5:40/7:50
実施例24	共重合体30	0.3	18.8	4.4	18.5	4.3	400	5:41/7:50
実施例25	共重合体31	0.3	18.2	4.4	17.9	4.4	384	5:32/7:20
実施例26	共重合体32	0.3	18.8	4.4	18.4	4.4	388	5:25/7:10
実施例27	共重合体33	0.3	18.5	4.5	18.0	4.4	388	5:20/7:15
比較例9	共重合体34	0.3	18.1	4.5	17.2	4.3	380	7:10/9:30

*1 練り混ぜは50L強制練りミキサーを用いた。

*2 セメントに対する固形分の重量%

【0047】表6～8の結果から、本発明のセメント分散剤がほとんど凝結遅延性を示すことなく、優れたスランブロス防止性能を示すことは明白である。一方、比較 20
例1のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物はスランブロスが非常に大きい。また、比較例2のステレンマレイン酸樹脂は凝結遅延性が著しい。また、比較例3の分散剤もカルボキシル基を含むために凝結遅延性が大きい。

【0048】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤を用いたセメント配合物は、セメント粒子間の分散性が大きく、該分散性の経時変化が小さく、かつ凝結遅延を起こすことがない。本発明の分散剤により、セメント配合物のスランブロスという問題が解決され、また凝結遅延性がないためセメント施工の作業時間が延びることなく高品質のコンクリートを製造することが可能となる。